

【発明の名称】 窒化物半導体素子の製造方法

【発明の背景】

本発明は、光情報処理分野等への応用が期待される半導体レーザ素子等の窒化物半導体素子の製造方法に関する。

近年、V族元素に窒素(N)を含むIII-V族化合物からなる窒化物半導体は、そのエネルギーギャップの大きさから、短波長発光素子の材料として有望視されている。なかでも、窒化ガリウム系化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$  ( $0 \leq x, y, z \leq 1, x+y+z=1$ ))は、その研究及び開発が盛んに行なわれており、その結果、青色又は緑色発光ダイオード(LED)素子が実用化されるに至っている。また、光ディスク装置の大容量化に伴って、発振波長が400nm程度の半導体レーザ素子が熱望されており、窒化ガリウム系半導体を用いた半導体レーザ素子が実用レベルに達しつつある。

以下、従来の窒化ガリウム系半導体レーザ素子について図面を参照しながら説明する。

図11はレーザ発振が達成されている従来の窒化ガリウム系半導体レーザ素子の断面構成を示している。図11に示すように、従来の半導体レーザ素子は、サファイアからなる基板301の上に、例えば有機金属気相成長(MOVPE)法により順次形成された、窒化ガリウム(GaN)からなるバッファ層302、n型GaNからなるn型コンタクト層303、n型窒化アルミニウムガリウム( $\text{AlGaInN}$ )からなる第1クラッド層304、n型GaNからなる第1光ガイド層305、インジウムの組成が互いに異なる窒化ガリウムインジウム( $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  (但し、 $0 < y < x < 1$ ))が積層されてなる多重量子井戸(MQW)活性層306、p型GaNからなる第2光ガイド層307、p型 $\text{AlGaInN}$ からなる第2クラッド層308、及びp型GaNからなるp型コンタクト層309を有している。

第2クラッド層308の上部及びp型コンタクト層309には、幅が $3\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 程度のリッジ部が形成されている。半導体基板301上のMQW活性層306を含む積層体は、n型コンタクト層303の一部を露出するようにエッチ

ングされており、エッチングされた積層体の上面及び側面は絶縁膜 310 により覆われている。絶縁膜 310 における p 型コンタクト層 309 の上側部分にはストライプ状の開口部が設けられ、絶縁膜 310 のリッジ部の上には該開口部を通して p 型コンタクト層 309 とオーミック接触する p 側電極 311 が形成されている。また、n 型コンタクト層 303 の絶縁膜 310 からの露出部分の上には n 型コンタクト層 303 とオーミック接触する n 側電極 312 が設けられている。

このように形成された半導体レーザ素子における n 側電極 312 を接地し、p 側電極 311 に所定電圧を印加すると、MQW 活性層 306 内で光学利得を生じて、発振波長が 400 nm 程度のレーザ発振を起こす。レーザ光の発振波長は、MQW 活性層 306 を構成する  $Ga_{1-x}In_xN$  及び  $Ga_{1-y}In_yN$  の組成  $x$  及び  $y$  の値又は膜厚によって変化する。現在、この構成を持つ半導体レーザ素子は室温以上での連続発振が実現されている。

一般に、窒化物半導体結晶を MOVPE 法を用いて成長する場合に、窒化ガリウム ( $GaN$ ) に含める III 族元素の組成によって成長温度を変更することは良く知られている。

例えば、窒化ガリウムインジウム ( $GaInN$ ) からなる半導体を成長する際には、半導体の成長温度を 800°C 程度とし、原料のキャリアガスに窒素 ( $N_2$ ) を用いることが望ましいことが報告されている (アプライド・フィジクス・レターズ (Applied Physics Letters, Vol.59, p. 2251-2253, 1991))。

これに対し、インジウムを含まない第 1 及び第 2 クラッド層 304、308 並びに第 1 及び第 2 光ガイド層 305、308 等の成長温度は 1000°C よりも高くし、キャリアガスに水素 ( $H_2$ ) を用いることが好ましいことも知られている。

前述の各半導体層の一連のプロセスは、例えば、特開平 6-196757 号公報又は特開平 6-177423 号公報に開示されている。

以下、そのプロセスの概略を図 11 に基づいて説明する。

まず、基板 301 上に水素を導入しながら、1050°C 程度の温度で基板 301 の主面を熱処理する。続いて、基板温度を 510°C 程度にまで降温して、互いの反応ガスであるアンモニア ( $NH_3$ ) とトリメチルガリウム (TMG) とを基

板 3 0 1 上に導入することにより、バッファ層 3 0 2 を成長する。その後、TMG の導入を停止し、基板温度を 1 0 3 0 °C 程度にまで昇温し、水素をキャリアガスとして、TMG 及びモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を基板 3 0 1 上に導入して n 型コンタクト層 3 0 3、第 1 クラッド層 3 0 4 及び第 1 光ガイド層 3 0 5 を順次成長する。但し、第 1 クラッド層 3 0 4 の成長時には III 族原料ガスにトリメチルアルミニウム (TMA) を追加する。

次に、原料ガスの導入を止め、基板温度を 8 0 0 °C 程度にまで降温すると共にキャリアガスを窒素に切り替える。続いて、III 族原料ガスとしてトリメチルインジウム (TMI) と TMG とを基板 3 0 1 上に導入して、MQW 活性層 3 0 6 を成長する。

次に、III 族原料ガスの導入を止め、基板温度を 1 0 2 0 °C 程度にまで昇温した後、III 族原料ガスの TMG、必要な場合の TMA、及び p 型ドーパントを含むシクロペンタジエニルマグネシウム ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) を基板 3 0 1 上に導入して、第 2 光ガイド層 3 0 7、第 2 クラッド層 3 0 8 及び p 型コンタクト層 3 0 9 を順次成長する。

ここで、MQW 活性層 3 0 6 の成長後に、特開平 9 - 1 8 6 3 6 3 号公報には GaN からなる半導体層を、また、例えばジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (Japanese Journal of Applied Physics, Vol.35, p. L74-L76, 1996) には  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  からなる半導体層を 8 0 0 °C から 1 0 2 0 °C に昇温する際の保護膜として設けることが開示されている。

一般に、気相成長時における雰囲気圧力は、大気圧よりも低い減圧状態、大気圧、又は 1 . 5 気圧程度までの加圧状態のいずれかの圧力状態が用いられる。

近年、サファイアからなる基板上に選択成長法等によって窒化ガリウムを成長し、基板と窒化ガリウムとの界面に発生する欠陥を抑制する手法が試みられている。このとき、特に減圧状態で気相成長することにより、表面が平坦で且つ結晶品質が高い窒化ガリウムを得られることが報告されている。

以上説明したように、窒化ガリウム系半導体を成長する際の特徴は、インジウムを含む層、すなわち、MQW 活性層 3 0 6 と、インジウムを含まない層、例えば第 1 クラッド層 3 0 4 及び第 1 光ガイド層 3 0 5 とのキャリアガスが異なるこ

とである。前者の成長時には窒素を用い、後者の成長時には水素を用いることが一般的である。

従って、半導体レーザ素子を製造する際に、特に、気相成長により活性層を挟むダブルヘテロ接合を有する多層膜構造を形成する際には、キャリアガスを活性層の前後で切り替える必要がある。また、このとき基板温度の変更も行なっている。キャリアガスを切り替える際には、TMG等のIII族ガスの導入を停止しており、基板上は結晶が成長しない平衡状態におかれている。

しかしながら、前記従来の窒化物半導体素子の製造方法は、III族ガスの導入を停止した平衡状態において、成長した半導体層の結晶表面が約1000℃という高温状態及び1気圧以下の減圧状態にさらされるため、結晶表面から構成元素が脱離（再蒸発）するという問題がある。

特に、MQW活性層306の下地層となる第1クラッド層304及び第1光ガイド層305、とりわけ、前記の公報ではアルミニウムの組成が10%である第1クラッド層305の品質の劣化は、MQW活性層306の品質の低下を引き起こす。その結果、発光ダイオード素子又は半導体レーザ素子の発光効率の低下やしきい値電流の増大等の動作特性の劣化を引き起こす。

また、近年、ジャーナル・オブ・エレクトロニクス・マテリアルズ (Journal of Electronic Materials, Vol.28, No.3, p. 287-289, 1999) に、加圧状態で窒化ガリウムを成長させると、成長した窒化ガリウムにおけるエッチピット密度が低減し、点欠陥を抑制できることが報告されている。

一方、本願発明者らは、前述の平衡状態において、単純に大気圧以上の加圧状態で窒化物半導体の成長を行なうと、原料ガスの濃度が高まり、特に、アンモニアが、トリメチルアルミニウム及びシクロペンタジエニルマグネシウムとそれぞれ気相反応を起こし、この中間反応による中間反応生成物が生じるという問題を見いだしている。

これにより、基板上の結晶成長面に原料ガスが効率良く供給されず、成長レートが極端に低下したり、p型ドーパントであるマグネシウム(Mg)が結晶中に導入されなくなることを確認している。

また、この中間反応生成物の生成を回避するために、原料ガス搬送用のキャリ

アガスの流量を増加させて流速を速める等の方法を用いると、大量のガスが反応管に流れる結果、該反応管の内部の気流に渦や対流等が生じて安定した条件下での結晶成長を行なうことができなくなる。

### 【発明の概要】

本発明は、前記従来の問題を鑑み、窒化物半導体の結晶品質、特に半導体発光素子の活性領域及びその近傍の結晶品質を高めることにより、発光効率等の動作特性を向上できるようにすることを目的とする。

前記の目的を達成するため、本発明は、窒化物半導体の成長時に、該窒化物半導体に含まれるIII族元素の組成に応じて成長雰囲気圧力を変えるようにする。

すなわち、窒化物半導体素子の製造方法を、再蒸発しやすい元素、例えば、インジウムを含む半導体層の成長工程においては加圧状態とし、中間反応生成物を生成しやすい元素、例えば、アルミニウム又はマグネシウムを含む半導体層の成長工程においては減圧状態とする構成を採る。

さらに、選択横方向成長（ELO: epitaxial lateral overgrowth）法を用いる場合には、種結晶から直接成長する半導体層の成長工程においては減圧状態とし、その他の半導体層の成長工程においては、III族元素の組成に応じた圧力設定を行なうようにする。

具体的に、本発明に係る第1の窒化物半導体素子の製造方法は、基板上に複数の窒化物半導体層を成長する複数の工程と、複数の工程のうち、一の窒化物半導体層を成長する工程と一の窒化物半導体層と隣接する他の窒化物半導体層を成長する工程との間に、成長雰囲気圧力を第1の成長雰囲気圧力から該第1の成長雰囲気圧力と異なる第2の成長雰囲気圧力に変更する工程とを備えている。

第1の窒化物半導体素子の製造方法によると、積層される複数の窒化物半導体層の各組成に応じて最適な成長雰囲気圧力を設定できるため、成長する窒化物半導体層の結晶転位の低減、ドーピングの効率化、特に活性層を構成する半導体結晶の高品質化を図ることができる。これにより、半導体素子の動作特性を向上できる。

第1の窒化物半導体素子の製造方法において、第1の成長雰囲気圧力又は第2

の成長雰囲気圧力は大気圧以下であることが好ましい。このようにすると、中間反応生成物を生成しやすい元素を含む窒化物半導体層の成長工程において、原料ガスやキャリアガスの流量を高めることなく、気相中における原料同士の間反応を抑制できるため、結晶の成長が安定し且つ成長効率が向上するので、結晶品質を向上できる。

第1の窒化物半導体素子の製造方法において、複数の窒化物半導体層のうち、大気圧以下の圧力で成長する窒化物半導体層はアルミニウム又はマグネシウムを含むことが好ましい。一般に、アルミニウムを含む窒化物半導体層は活性層よりもエネルギーギャップが大きく且つ屈折率が小さいため、活性層を挟むクラッド層に用いられる。従って、本発明によると、活性層の近傍に形成される半導体層の結晶品質が向上して該活性層の結晶品質をも向上できるので、動作特性に優れた半導体素子を得ることができる。また、一般に、マグネシウムを含む窒化物半導体層はp型導電性を示すため、結晶性に優れたp型半導体層を効率良く得ることができる。

第1の窒化物半導体素子の製造方法において、第1の成長雰囲気圧力及び第2の成長雰囲気圧力が、一方が大気圧以上且つ他方が大気圧以下であることが好ましい。このようにすると、大気圧以下で成長させる窒化物半導体層は、前述のように中間反応生成物を抑制できて成長効率が向上し、且つ、大気圧以上で成長させる窒化物半導体層は、再蒸発しやすい元素を含む場合でもその結晶品質を向上できる。

この場合に、複数の窒化物半導体層のうち、大気圧以上の圧力で成長する窒化物半導体層はインジウムを含むことが好ましい。窒化インジウムは蒸気圧が高く、成長中に窒素が再蒸発しやすいため、このように加圧状態で成長すると、窒素の再蒸発を抑制できる。

さらにこの場合に、インジウムを含む窒化物半導体層は活性層であることが好ましい。一般に、発光素子におけるダブルヘテロ接合型の活性層はエネルギーギャップが最も小さく且つ屈折率が最も大きいことが必要であるため、インジウムを含む窒化物半導体が用いられる。従って、本発明により活性層の結晶品質を確実に向上できる。

第1の窒化物半導体素子の製造方法において、一の窒化物半導体層を成長する工程と他の窒化物半導体層を成長する工程とが成長温度が異なることが好ましい。一般に、ガリウムを主な組成とする窒化物半導体は成長温度が1000℃を超える。しかしながら、成長中に蒸気圧が高い、例えばインジウムを含む窒化物半導体層の場合には、成長温度をより低くすれば、窒化インジウムにおける窒素の再蒸発を抑制できるので、結晶品質を確実に向上できる。

本発明に係る第2の窒化物半導体素子の製造方法は、基板の上に複数の種結晶体を形成する工程と、基板の上に、複数の種結晶体から第1の成長雰囲気圧力で第1の窒化物半導体層を選択成長する工程と、第1の窒化物半導体層の上に、第1の成長雰囲気圧力と異なる第2の成長雰囲気圧力で第2の窒化物半導体層を成長する工程とを備えている。

第2の窒化物半導体素子の製造方法によると、複数の種結晶から横方向（基板面方向）に成長する第1の窒化物半導体層は、例えば減圧状態である第1の成長雰囲気圧力で成長を行なうと基板面方向の成長が促進されるため、基板上の全面に平坦な窒化物半導体層を形成できる。また、第1の窒化物半導体層の上に成長する第2の窒化物半導体層は、第1の成長雰囲気圧力と異なる第2の成長雰囲気圧力で、例えば本発明に係る第1の窒化物半導体素子の製造方法のように最適な雰囲気圧力に変えて設定すれば、低欠陥な第1の窒化物半導体層上に高品質な窒化物半導体素子を形成できるようになる。

第2の窒化物半導体素子の製造方法において、第1の成長雰囲気圧力は大気圧以下であることが好ましい。

第2の窒化物半導体素子の製造方法において、第1の窒化物半導体層を成長する第1の成長温度と、第2の窒化物半導体層を成長する第2の成長温度とが互いに異なる温度に設定されることが好ましい。このようにすると、第1の窒化物半導体層とその上に成長する第2の窒化物半導体層との結晶成長を別々に最適化できる。

この場合に、第2の成長温度が第1の成長温度よりも高いことが好ましい。このようにすると、第2の窒化物半導体層の結晶配向性をより高めることができる。

第2の窒化物半導体素子の製造方法において、第1の窒化物半導体層がアルミニウムを含むことが好ましい。このようにすると、第1の窒化物半導体層の表面が強固となり、第2の窒化物半導体層の成長を開始する前に、第1の窒化物半導体層の表面の劣化を防止できる。その結果、第2の窒化物半導体層の結晶性を向上できる。

#### 【図面の簡単な説明】

図1(a)～図1(c)は本発明の第1の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法を示す工程順の構成断面図である。

図2は本発明の第1の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法を示す工程順の構成断面図である。

図3は本発明の第1の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法における成長圧力の時間変化を示すグラフである。

図4は本発明の第1の実施形態に係る圧力可変型MOVPE装置を示す模式的な正面図である。

図5(a)～図5(c)は本発明の第1の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法における窒化物半導体層の成長圧力依存性を示し、図5(a)は窒化アルミニウムガリウムの成長レートの圧力依存性を示すグラフであり、図5(b)は窒化ガリウムのマグネシウム濃度の成長圧力依存性を示すグラフであり、図5(c)は窒化アルミニウムガリウムのマグネシウム濃度の成長圧力依存性を示すグラフである。

図6は本発明の第1の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法における窒化ガリウムの成長レートと原料ガス及びそのキャリアガスの総流量との関係を示すグラフである。

図7は本発明の第1の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法におけるインジウムを含む窒化物半導体の最適な成長温度の成長圧力依存性を示している

図8は本発明の第2の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法を示す工程順の構成断面図である。



図9は本発明の第2の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法を示す工程順の構成断面図である。

図10は本発明の第2の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法における成長圧力の時間変化を示すグラフである。

図11は従来の窒化物半導体レーザ素子を示す構成断面図である。

## 【発明の詳細な説明】

### （第1の実施形態）

本発明の第1の実施形態について図面を参照しながら説明する。

図1(a)～図1(c)及び図2は本発明の第1の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法の工程順の断面構成を示している。

まず、図1(a)に示すように、例えば、有機金属気相成長(MOVPE)法により、成長温度を約500℃として、サファイアからなる基板11上に、ガリウム源であるトリメチルガリウム(TM<sub>G</sub>)と窒素源であるアンモニア(NH<sub>3</sub>)とを導入して、サファイアと窒化ガリウム系半導体との格子不整合を緩和するGa<sub>2</sub>Nからなるバッファ層12を形成する。その後、基板温度を1020℃程度にまで昇温した後、基板11上に、ガリウム源であるTM<sub>G</sub>、必要に応じてアルミニウム源であるトリメチルアルミニウム(TMA)、窒素源であるNH<sub>3</sub>及びn型ドーパントであるシリコンを含むモノシラン(SiH<sub>4</sub>)を導入して、バッファ層12上に、n型Ga<sub>2</sub>Nからなるn型コンタクト層13、n型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nからなる第1クラッド層14、n型Ga<sub>2</sub>Nからなる第1光ガイド層15及びn型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nからなる第1保護層16を順次成長する。ここでは、キャリアガスを主に水素とし、成長雰囲気圧力(以下、単に成長圧力と呼ぶ。)を約300 Torr(約0.4気圧)として大気圧よりも低い減圧状態としている。但し、1 Torrは約133.322 Paである。

次に、図1(b)に示すように、III族原料ガスの導入を止め、成長圧力を約840 Torr(約1.1気圧)の加圧状態とし、成長温度を780℃～800℃程度にまで降温する。ここで、III族原料ガスの導入を止めている間、第1保護層16の結晶表面が平衡状態におかれるが、第1保護層はアルミニウム(Al

）を含むことにより構成原子間の結合力が高まるため、表面平坦性の劣化を防止できる。

さらに、キャリアガスを水素から窒素に切り替えた後、TMG、NH<sub>3</sub>及びSiH<sub>4</sub>を基板11上に導入することにより、第1保護層16の上にn型GaNからなる第2保護層17を成長する。続いて、SiH<sub>4</sub>を止め、トリメチルインジウム（TMI）及びTMGの導入比を井戸層及びバリア層との間で変えながら、第2保護層17の上に多重量子井戸（MQW）活性層18を成長する。ここでは、例えば、MQW活性層18は、膜厚が約3nmのIn<sub>0.09</sub>Ga<sub>0.91</sub>Nからなる井戸層と、膜厚が約6nmのIn<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>Nからなる障壁層とを3周期分として構成している。なお、MQW活性層18にはシリコン等のドーパントを含めてもよい。また、キャリアガスは、窒素の代わりに、不活性ガスであるアルゴン等を用いても良い。

次に、図1（c）に示すように、加圧状態のまま成長温度を約1020℃にまで昇温しながら、基板11上に、TMG、TMA、NH<sub>3</sub>及びp型ドーパントであるCp<sub>2</sub>Mgを導入することにより、MQW活性層18の上に、MQW活性層18に含まれる窒素の再蒸発を抑制するp型AlGaNからなる蒸発抑制層19を成長する。その後、III族原料ガスの供給を停止して、成長圧力を再び減圧状態である約400Torr（約0.53気圧）に設定する。成長圧力及び成長温度が設定値に達したら、再びTMG、必要時のTMA、NH<sub>3</sub>及びp型ドーパントであるシクロペンタジエニルマグネシウム（Cp<sub>2</sub>Mg）を基板11上に導入することにより、蒸発抑制層19の上に、p型GaNからなる第2光ガイド層20、p型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nからなる第2クラッド層21及びp型GaNからなるp型コンタクト層22を順次成長する。

なお、成長圧力をMQW活性層18の成長時と同様に加圧状態のままとし且つ成長温度を上げながら、蒸発抑制層19を成長させる目的は、MQW活性層18に含まれる窒化インジウム（InN）が昇温により分解して結晶品質を低下させることを防ぐためであり、成長レートを1nm/min程度と十分に小さくすれば、MQW活性層18に対する蒸発抑制層19としての機能を十分に持たせることができる。その上、蒸発抑制層19によってMQW活性層18を十分に覆うこ

とにより、成長圧力を加圧状態から減圧状態にし、且つ、キャリアガスを窒素から水素に切り替えても、この成長圧力の変化がMQW活性層18に対して何らのダメージを与えることがない。

次に、図2に示すように、第2クラッド層21及びp型コンタクト層22に対して、エッチングを行なって、幅が約 $5\mu\text{m}$ のリッジ部30を形成する。続いて、CVD法等により、第2光ガイド層20上にリッジ部30の上面及び側方を含めて酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )からなる絶縁膜23を形成する。その後、n型コンタクト層13におけるリッジ部30の側方が露出するようにエッチングを行なう。

続いて、絶縁膜23におけるリッジ部30の上側部分に開口部を設けた後、蒸着法等により、リッジ部30を覆うと共に該開口部を通してp型コンタクト層22とオーミック接触するように、例えばニッケル(Ni)及び金(Au)が積層されてなるp側電極24を形成する。

また、露出したn型コンタクト層13上には、蒸着法等により、例えばチタン(Ti)及びアルミニウム(Al)が積層されてなるn側電極25を形成する。

以上のようにして形成された窒化物半導体レーザ素子において、n側電極25を接地し、p側電極24に所定電圧を印加すると、MQW活性層18に向かってp側電極24からはホールが、また、n側電極25からは電子が注入されて、MQW活性層18の内部において光学利得を生じて、発振波長が約 $405\text{nm}$ のレーザ発振を起こす。

なお、本実施形態においては、MQW活性層18の下側に、n型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ からなる第1保護層16及びn型Ga $\text{N}$ からなる第2保護層17を設け、MQW活性層18の上側に、p型 $\text{AlGa}\text{N}$ からなる蒸発抑制層19を設けることにより、MQW活性層18における結晶品質の劣化を抑えるようにしているが、これらの保護層等は、レーザ素子にとって必須の構成部材ではない。

また、基板11にサファイアを用いたが、サファイアの代わりに、炭化ケイ素( $\text{SiC}$ )やシリコン( $\text{Si}$ )でも良く、また、シリコンからなる基板の上部を炭化した基板であっても良い。

図3は本実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法における成長圧力

の時間変化を示している。

図3に示すように、圧力が約300 Torrの第1の成長圧力期間t1において、バッファ層12、n型コンタクト層13、第1クラッド層14、第1光ガイド層15及び第1保護層16を順次成長する。続いて、圧力が約840 Torrの第2の成長圧力期間t2において、第2保護層17、MQW活性層18及び蒸発抑制層19を順次成長する。続いて、圧力が約400 Torrの第3の成長圧力期間t3において、第2光ガイド層20、第2クラッド層21及びp型コンタクト層22を順次成長する。

以下、図3に示すような圧力変化を可能とする圧力可変型MOVPE装置について図面を参照しながら説明する。

図4は本実施形態に係る圧力可変型MOVPE装置を模式的に示している。図4に示すように、圧力可変型MOVPE装置100は、反応室101と、ステンレス又は石英からなり、原料ガス及びそれを搬送するキャリアガス等を反応室101に導入する導入管102と、該導入管102の排気側に設けられ、不要な原料ガス等を反応室101から排気するロータリーポンプ103と、反応室101とロータリーポンプ103との間に設けられ、開閉度が反応室101の内部の圧力を測定する圧力計104と連動して、反応室101の内部の圧力を、大気圧、それよりも低い減圧雰囲気又は数気圧までの加圧雰囲気に調節可能なコンダクタンスバルブ105とを備えている。

導入管102は、III族源、V族源及びサブフローガスをそれぞれ独立して基板の近傍に導入できるように、内部に仕切りが設けられている。なお、サブフローガスは、窒素、水素又はアルゴン等の不活性ガスからなり、基板上で原料ガスが対流等により舞い上がることを抑制するために原料ガスと並行して導入する。

導入管102における反応室101の底部と対向する側部には窓部が設けられている。該窓部には、基板110をその下面及び側面から保持するサセプタ106が嵌め合わせられるように設けられ、サセプタ106の上面は導入管102の内壁面と沿うように設けられている。

反応室101の内部におけるサセプタ106の下側には、基板110を加熱するヒータ107が設けられている。該ヒータ107は、例えば熱電対108を介

して外部からモニタされて基板 110 の温度を所望の温度に調節する。

以下、窒化物半導体の成長時に成長圧力を変える可変型MOVPE法の特徴及びその有効性について図5(a)～図5(c)を参照しながら説明する。

図5(a)は窒化アルミニウムガリウム( $\text{AlGaIn}$ )における成長レートの成長圧力依存性を示している。図5(a)に示すように、成長圧力が高くなるに従って、成長レートが低下することが分かる。特に、1気圧付近を超えると、成長レートが極端に低下する。

図5(b)は窒化ガリウム( $\text{GaIn}$ )におけるマグネシウム( $\text{Mg}$ )濃度の成長圧力依存性を示している。図5(b)に示すように、p型 $\text{GaIn}$ に導入される $\text{Mg}$ の濃度は、成長圧力が高くなるに従って、大きく低下し、特に、1気圧付近を超えると、 $\text{Mg}$ の濃度は極端に低下することが分かる。

これは、成長圧力が高い状態では、気相中において原料同士の衝突確率が増大し、特に、トリメチルアルミニウム( $\text{TMA}$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )、又はシクロペンタジエニルマグネシウム( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )とが中間反応を起こし、原料が基板上に効率良く供給されなくなるためである考える。

これを裏付けるように、図5(c)に示す、窒化アルミニウムガリウム( $\text{AlGaIn}$ )におけるマグネシウム( $\text{Mg}$ )濃度は、図5(b)に示した窒化ガリウムの場合よりも、さらに低下する度合いが大きい。

従って、p型 $\text{AlGaIn}$ からなる半導体層を成長させるには、大気圧よりも低い減圧雰囲気で行なうことが極めて有効であるといえる。

一方、インジウムを含む窒化ガリウム系半導体の場合は、窒化インジウム( $\text{InN}$ )の蒸気圧が高いために窒素抜けによる欠陥を抑制する必要から、低温で成長するか、又は成長圧力を高くして窒素の再蒸発を抑えることが効果的であると考えられる。そのため、従来は、大気圧で行なう常圧MOVPE法がもっぱら採用され、ときに加圧MOVPE法も行なわれている。

しかしながら、従来の常圧MOVPE法においても、加圧MOVPE法においても、成長圧力は常に一定値に設定されている。従って、本実施形態のように、 $\text{In}$ を含む窒化ガリウム系半導体からなるMQW活性層18の高品質を維持するために加圧状態とする一方、その後続く $\text{Al}$ 又は $\text{Mg}$ を含む窒化ガリウム系半

導体からなる第2光ガイド層20及び第2クラッド層21等の成長の際に、気相中における中間反応生成物の生成を抑制するように減圧状態とするような、成長圧力を切り替える方法は開示されていない。

以下、中間反応生成物の生成を抑制する方法として、本実施形態のように減圧状態で行なう代わりに、原料ガスの濃度を下げて原料同士の衝突確率を小さくすることにより行なう場合を検証する。

図6は窒化ガリウムの成長レートと原料ガス及びそのキャリアガスの総流量との関係を示している。ここでは、横軸に成長回数を示し、縦軸に窒化ガリウムの成長レートを示す。また、成長圧力を約840 Torr（約1.1気圧）とし、III族原料のキャリアガスである水素又は窒素の流量を増減することにより総流量を調節する。

図6において、実線1で示した、気相中間反応が起こる総流量が20slm～40slm(standard liter per minute)の場合は、窒化ガリウムの成長レートは成長回数を重ねてもほぼ一定で安定しているのに対し、破線2で示した40slmを越える総流量となると、流速が大きくなり過ぎる結果、原料の熱分解効率が低下して成長レートが低下したり、また、気流中に発生した渦や微量の反応生成物によって気流が変わったりと、気流が不安定となって成長レートが成長回数を重ねる度に安定しなくなることが分かる。

そこで、圧力可変型のMOVPE法を用いて、インジウムを含む窒化物半導体からなる活性層に対しては加圧状態で成長を行なうことにより窒素が抜けた空孔からなる欠陥を抑制できると共に、インジウムを含まない窒化物半導体に対しては減圧状態で成長を行なうことにより気相中間反応を抑制できるため、高効率で且つ安定した結晶成長を行なうことができる。

さらに、本願発明者らは、インジウムを含む窒化物半導体に対して加圧状態で成長を行なうと、加圧状態としない場合と比べて、成長温度を高くすることができるという知見をも得ている。

図7はインジウムを含む窒化物半導体の最適な成長温度の成長圧力依存性を示している。ここでは、横軸に成長圧力を示し、縦軸に成長温度を示す。図7において、実線3は、インジウムの組成が7%までのInGaNとGaNとが3周期

分積層されたMQW層を示しており、破線4はGaN層を示している。

図7に示すように、成長圧力が840 Torr (約1.1気圧)の場合は、MQW層3の成長温度が約800℃で最適値となり、このときのGaN層4との温度差は約190度である。さらに高压の1200 Torr (約1.6気圧)の場合は、MQW層3の成長温度が約830℃で最適値となり、GaN層4との温度差は約160度となる。一方、減圧状態の300 Torr (約0.4気圧)の場合は、MQW層3の成長温度が約755℃で最適値となり、GaN層4との温度差は約215度となる。このように、インジウムを含むMQW層3は、減圧状態でよりも加圧状態の方が、より高い成長温度がMQW層3における最適温度となることが分かる。

このことから、インジウムを含む活性層はその成長時に加圧状態とすることによって、より高温で成長させることが可能となるため、活性層の結晶性をより向上できる。その上、活性層の上に成長するp型GaNやp型AlGaNの1000℃程度の成長温度との温度差を小さくできるため、活性層の上に成長する半導体層の成長温度にまで昇温する際の、活性層に対する温度差によるダメージを低減することができる。

以上、本実施形態に係る圧力可変の成長方法により作製した、図2に示す半導体レーザ素子は、そのしきい値電流が従来のレーザ素子の約1/2にまで低減している。

なお、本実施形態においては、活性層を大気圧よりも高い加圧状態で成長し、活性層以外の半導体層を減圧状態で成長する場合を説明したが、中間反応生成物の生成を抑制する必要があるp型GaN層及びp型AlGaN層を除く他の半導体層においては、大気圧と同等かそれ以上の圧力で成長しても良い。これは、原料にアルミニウム及びマグネシウムを含まない半導体層の成長においては、気相中間反応をほとんど無視できるからである。また、圧力の切り替え時には、必ずしも成長を中断する必要はなく、III族原料の供給量を減らすこと等により成長レートを下げて連続的に成長してもよい。

また、窒化ガリウム系半導体レーザ素子の製造方法を説明したが、発光ダイオード素子や電子デバイス等の活性領域を成長させる際にも極めて有効である。例

例えば、発光ダイオード素子の場合は発光効率を大きく向上することができ、また、電子デバイスの場合は活性層におけるキャリアの移動度を大きくすることができる。

#### (第2の実施形態)

以下、本発明の第2の実施形態について図面を参照しながら説明する。

第1の実施形態においては、活性層の結晶品質の向上と、原料ガス同士の気相中間反応による生成物の発生を抑制するために、活性層の成長工程と該活性層を挟み且つ屈折率が活性よりも小さい半導体層の成長工程とにおいて、成長圧力の設定値を変更する方法について説明した。第2の実施形態においては、活性層の品質を向上させる他の方法について説明する。

図8及び図9は本発明の第2の実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法の工程順の断面構成を示している。

まず、図8に示すように、例えばサファイアからなる基板41上に、Ga<sub>2</sub>Nからなり、互いに間隔をおいて延びる複数のリッジストライプ状を有する種結晶層42を形成する。この種結晶層42は、一例として、MOVPE法等により基板41上にGa<sub>2</sub>Nからなる半導体層を所定の膜厚に成長した後、公知のフォトリソグラフィ法及びエッチング法により該半導体層をパターンングすれば得ることができる。また、他の例として、基板41上に堆積した酸化シリコン等からなる誘電体膜からストライプ状の複数の開口部を有するマスクパターンを形成し、形成したマスクパターンを用いて選択成長(ELO)法により種結晶層42を形成してもよい。

続いて、MOVPE法により、成長圧力を約100 Torr (約0.13気圧)とし、基板温度を約950℃とし、原料ガスであるトリメチルガリウム(TM<sub>2</sub>G)、トリメチルアルミニウム(TMA)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)及びn型ドーパントを含むモノシラン(SiH<sub>4</sub>)を基板41上に導入して、該基板41上に、各種結晶層42の側面をそれぞれ成長面とするELO成長により、n型AlGa<sub>2</sub>Nからなる平坦化層43をその上面が一体化して平坦化するまで成長する。

続いて、成長圧力を約300 Torr (約0.4気圧)とし、基板温度を約1050℃とし、TM<sub>2</sub>G、TMA、NH<sub>3</sub>及びSiH<sub>4</sub>を基板41上に導入して、



平坦化層 4 3 上に n 型 AlGaIn からなる第 1 クラッド層 4 4 を成長する。ここで、平坦化層 4 3 における種結晶層 4 2 の上側部分及び種結晶層 4 2 同士の間にある基板面に垂直な線 4 3 は、各種結晶層 4 2 から成長した平坦化層 4 3 を形成する前の結晶塊が互いに接合してなる接合部 4 3 a を表わしている。

本願発明者らは、ここでも、n 型 AlGaIn からなる平坦化層 4 3 を成長する際に、原料が基板 4 1 上における各種結晶層 4 2 の側面近傍に蓄積しやすいように成長温度を低くし、且つ、成長圧力を 100 Torr の減圧状態として、原料同士の衝突を抑えて種結晶層 4 2 の側面から一様に横方向（基板面に対して平行な方向）に成長させることが、後から平坦化層 4 3 の上に成長する半導体結晶の品質にとって有効であるという知見を得ている。

さらに、低温で成長した平坦化層 4 3 は、C 軸配向性等の結晶性が低いため、第 1 クラッド層 4 4 を平坦化層 4 3 の場合よりも成長温度を 100°C 程度高く設定して成長することにより、該第 1 クラッド層 4 4 の結晶性を良好にできることをも突き止めている。

また、平坦化層 4 3 に n 型 AlGaIn を用いたが、アルミニウムを含まなくても良く、また、n 型でなくても良い。しかしながら、平坦化層 4 3 がアルミニウムを含むと、第 1 クラッド層 4 4 の成長工程において、成長圧力が 100 Torr から 300 Torr に上昇する際の、平坦化層 4 3 における表面の劣化を防止できるため好ましい。

このようにして得られた第 1 クラッド層 4 4 の表面を、リン酸及び硫酸を含むエッチャントを用いてエッチングし、エッチングされた表面のエッチビット密度を観察すると、従来法による n 型 AlGaIn と比べて、エッチビット密度が表面全体にわたって約 2 桁程度も低減することを確認している。

なお、本実施形態においては、基板 4 1 にサファイアを用いたが、サファイアの代わりに、炭化ケイ素 (SiC) やシリコン (Si) でも良く、また、シリコンからなる基板の上部を炭化した基板であっても良い。

また、種結晶層 4 2 は、Al 又は In を含んでいても、AlGaIn の種結晶となり得るため、GaIn に限られない。

次に、図 9 に示すように、第 1 の実施形態と同様に、レーザ素子を形成する各

窒化物半導体層を成長する。

すなわち、基板温度を約 $1050^{\circ}\text{C}$ とし、成長圧力を約 $300\text{ Torr}$ （約 $0.4$ 気圧）として、基板 $11$ 上に $\text{TMG}$ 、 $\text{NH}_3$ 及び $\text{SiH}_4$ を導入して、第 $1$ クラッド層 $44$ 上に、 $n$ 型 $\text{GaN}$ からなる第 $1$ 光ガイド層 $45$ を成長する。

続いて、III族原料ガスの導入を止め、成長圧力を約 $840\text{ Torr}$ （約 $1.1$ 気圧）の加圧状態とし、成長温度を $780^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 程度にまで降温し、キャリアガスを水素から窒素に切り替えた後、 $\text{TMI}$ 、 $\text{TMG}$ 及び $\text{NH}_3$ を基板 $41$ 上に導入して、第 $1$ 光ガイド層 $45$ 上に、 $\text{In}$ の組成が互いに異なる $\text{InGaN}$ が積層されてなるMQW活性層 $46$ を成長する。

加圧状態のまま成長温度を $1020^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 程度にまで昇温しながら、基板 $41$ 上に、 $\text{TMG}$ 、 $\text{TMA}$ 、 $\text{NH}_3$ 及び $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を導入することにより、MQW活性層 $46$ の上に、 $p$ 型 $\text{AlGaIn}$ からなる蒸発抑制層 $47$ を成長する。その後、III族原料ガスの供給を停止して、成長圧力を再び減圧状態である約 $400\text{ Torr}$ （約 $0.53$ 気圧）に設定した後、 $\text{TMG}$ 、必要に応じて $\text{TMA}$ 、 $\text{NH}_3$ 及び $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を基板 $41$ 上に導入することにより、蒸発抑制層 $47$ の上に、 $p$ 型 $\text{GaIn}$ からなる第 $2$ 光ガイド層 $48$ 、 $p$ 型 $\text{AlGaIn}$ からなる第 $2$ クラッド層 $49$ 及び $p$ 型 $\text{GaIn}$ からなる $p$ 型コンタクト層 $50$ を順次成長する。

その後、第 $2$ クラッド層 $49$ の上部及び $p$ 型コンタクト層 $50$ からリッジ部 $30$ を形成して、第 $2$ クラッド層 $49$ の残部の全面にリッジ部 $30$ を含むように絶縁膜 $51$ により覆う。ここで、平坦化層 $43$ の接合部 $43a$ の上方の領域は結晶の転移密度が高いため、リッジ部 $30$ は接合部 $43a$ の上方部分を含まない領域に形成することが好ましい。

続いて、リッジ部 $30$ の上面を覆うように $p$ 側電極 $52$ を形成すると共に、露出した第 $1$ クラッド層 $44$ 上に $n$ 側電極 $53$ を形成する。

第 $2$ の実施形態に係る半導体レーザ素子は、従来の方法によるレーザ素子と比べてそのしきい値電流を約 $1/2$ に低減することができる。さらに、デバイスの寿命も、室温における連続動作が $1$ 万時間以上となり、飛躍的に向上することを確認している。

図 $10$ は本実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子の製造方法における成長圧

力の時間変化を示している。

図10に示すように、圧力が約100 Torrの第1の成長圧力期間 $t_1$ において、平坦化層43を成長する。次に、圧力が約300 Torrの第2の成長圧力期間 $t_2$ において、第2クラッド層44及び第1光ガイド層45を順次成長する。続いて、圧力が約840 Torrの第3の成長圧力期間 $t_3$ において、MQW活性層46及び蒸発抑制層47を順次成長する。続いて、圧力が約400 Torrの第4の成長圧力期間 $t_4$ において、第2光ガイド層48、第2クラッド層49及びp型コンタクト層50を順次成長する。

以上説明したように、第2の実施形態によると、ELO成長時の種結晶層42から平坦化層43の成長時には、100 Torrと極めて低い圧力とし、平坦化層43上の第1のクラッド層44の成長時においても300 Torrと減圧状態とし、さらに、成長温度を第1のクラッド層44の方が平坦化層43と比べて100度程度高くしている。これにより、ELO成長法を用いる場合であっても、第1のクラッド層44上に成長するMQW活性層46の結晶性のさらなる向上を図ることができる。

その上、第1の実施形態と同様に、再蒸発を起こしやすい半導体層の成長時に成長圧力を加圧状態とし、中間反応生成物を生じやすい半導体層の成長時に成長圧力を減圧状態として、それぞれ最適な成長圧力を設定するため、欠陥密度が低いn型AlGaInからなる第1クラッド層44の上に高品質なInGaInからなるMQW活性層46を形成することができる。

従って、中間反応生成物を生じやすい、アルミニウム又はマグネシウムを原料に含む半導体層の成長工程において、気相中間反応が抑制されるため、高効率で且つ安定してp型AlGaIn又はp型GaInからなる半導体層を成長させることができる。

なお、第2の実施形態においても、第1光ガイド層45とMQW活性層46との間に、n型AlGaInからなる第1保護層とn型GaInからなる第2保護層との少なくとも一方を設けてもよい。

また、活性層を大気圧よりも高い加圧状態で成長し、活性層以外の半導体層を減圧状態で成長する場合を説明したが、中間反応生成物の生成を抑制する必要が

ある p 型 GaN 層及び p 型 AlGaIn 層を除く他の半導体層においては大気圧と同等かそれ以上の圧力で成長しても良い。

また、窒化ガリウム系半導体レーザ素子の製造方法を説明したが、発光ダイオード素子や電子デバイス等の活性領域を成長させる際にも極めて有効である。例えば、発光ダイオード素子の場合は発光効率を大きく向上することができ、また、電子デバイスの場合は活性層におけるキャリアの移動度を大きくすることができる。

なお、第 1 の実施形態及び第 2 の実施形態に係る窒化物半導体の製造方法は、MOVPE 法に限られず、ハイドライド気相成長 (HVPE) 法又は分子線エピタキシ (MBE) 法等の、窒化物半導体層を成長可能な方法のいずれにも適用できる。

【クレーム】

1. 窒化物半導体素子の製造方法は、

基板上に複数の窒化物半導体層を成長する複数の工程と、

前記複数の工程のうち、一の窒化物半導体層を成長する工程と前記一の窒化物半導体層と隣接する他の窒化物半導体層を成長する工程との間に、成長雰囲気気圧力を第1の成長雰囲気気圧力から該第1の成長雰囲気気圧力と異なる第2の成長雰囲気気圧力に変更する工程とを備えている。

2. クレーム1の窒化物半導体素子の製造方法において、

前記第1の成長雰囲気気圧力又は前記第2の成長雰囲気気圧力は大気圧以下である。

3. クレーム2の窒化物半導体素子の製造方法において、

前記複数の窒化物半導体層のうち、前記大気圧以下の圧力で成長する窒化物半導体層はアルミニウム又はマグネシウムを含む。

4. クレーム1の窒化物半導体素子の製造方法において、

前記第1の成長雰囲気気圧力及び第2の成長雰囲気気圧力は、一方が大気圧以上且つ他方が大気圧以下である。

5. クレーム4の窒化物半導体素子の製造方法において、

前記複数の窒化物半導体層のうち、前記大気圧以上の圧力で成長する窒化物半導体層はインジウムを含む。

6. クレーム5の窒化物半導体素子の製造方法において、

前記インジウムを含む窒化物半導体層は活性層である。

7. クレーム1の窒化物半導体素子の製造方法において、

前記一の窒化物半導体層を成長する工程と前記他の窒化物半導体層を成長する工程とは、成長温度が異なる。

8. 窒化物半導体素子の製造方法は、

基板の上に複数の種結晶体を形成する工程と、

前記基板の上に、前記複数の種結晶体から第1の成長雰囲気気圧力で第1の窒化物半導体層を選択成長する工程と、

前記第 1 の窒化物半導体層の上に、前記第 1 の成長雰囲気圧力と異なる第 2 の成長雰囲気圧力で第 2 の窒化物半導体層を成長する工程とを備えている。

9. クレーム 8 の窒化物半導体素子の製造方法において、

前記第 1 の成長雰囲気圧力は大気圧以下である。

10. クレーム 8 の窒化物半導体素子の製造方法において、

前記第 1 の窒化物半導体層を成長する第 1 の成長温度と、前記第 2 の窒化物半導体層を成長する第 2 の成長温度とは、互いに異なる温度に設定される。

11. クレーム 10 の窒化物半導体素子の製造方法において、

前記第 2 の成長温度は前記第 1 の成長温度よりも高い。

12. クレーム 8 の窒化物半導体素子の製造方法において、

前記第 1 の窒化物半導体層は、アルミニウムを含む。

# 【アブストラクト】

本発明に係る窒化物半導体素子の製造方法は、基板上に複数の窒化物半導体層を成長する複数の工程と、複数の工程のうち、一の窒化物半導体層を成長する工程と一の窒化物半導体層と隣接する他の窒化物半導体層を成長する工程との間に、成長雰囲気圧力を第1の成長雰囲気圧力から該第1の成長雰囲気圧力と異なる第2の成長雰囲気圧力に変更する工程とを含む。